



18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 08 539 A 1**

51 Int. Cl.7:  
**G 01 N 27/333**  
G 01 N 27/413

21 Aktenzeichen: 101 08 539.7  
22 Anmeldetag: 22. 2. 2001  
43 Offenlegungstag: 12. 9. 2002

DE 101 08 539 A 1

71 Anmelder:  
DPST Behnert GmbH, 27576 Bremerhaven, DE

74 Vertreter:  
FROHWITTER Patent- und Rechtsanwälte, 81679  
München

72 Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

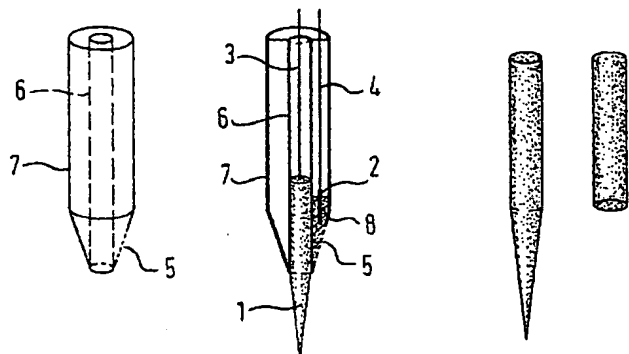
56 Entgegenhaltungen:  
US 49 40 945  
US 49 29 426  
US 49 00 424  
US 48 67 860  
US 42 82 079  
US 42 14 968

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Direktpotentiometrischer pH-Sensor

57 Das Kernstück der vorliegenden Erfindung ist eine verbesserte Indikatorelektrode zur direktpotentiometrischen Bestimmung von Ionenaktivitäten, insbesondere von pH-Werten in flüssigen Proben. Die Indikatorelektrode ist eine Kompositelektrode aus Chinhydron, Chinhydronderivaten oder chinhydronanalogen Verbindungen, einem elektrisch leitenden Material und einem chemisch klebenden Bindemittel. Durch das direkte Wechselspiel zwischen Chinhydron, Chinhydronderivaten oder chinhydronanalogen Verbindungen mit dem elektrisch leitenden Material (insbesondere mit oberflächenmodifiziertem Graphit) ist eine schnelle und reversible Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts des Chinhydrons in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung möglich, wodurch eine kalibrierungsfreie pH-Messung ermöglicht wird. Das chemisch klebende Bindemittel verleiht der Indikatorelektrode eine hohe mechanische Stabilität sowie eine hohe chemische Resistenz. Die verbesserte Indikatorelektrode in Verbindung mit einer Referenzelektrode mit sekundärem Elektrolyten stellt einen direktpotentiometrischen pH-Sensor dar, der ohne Kalibrierung funktioniert und keiner speziellen Lagerung bedarf.



DE 101 08 539 A 1

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf die direktpotentiometrische Analyse von pH-Werten und im Besonderen auf eine verbesserte Indikatorelektrode.

[0002] pH-Messungen in Lösungen werden im Allgemeinen mit Glaselektroden ausgeführt. Glaselektroden besitzen verschiedene Nachteile, so z. B. eine mechanische Fragilität, eine fehlende chemische Resistenz gegenüber fluoridischen Lösungen, Querempfindlichkeit gegenüber Alkalimetallionen, die Notwendigkeit der individuellen Kalibrierung jeder einzelnen Elektrode in bestimmten Zeitabständen und schließlich die Notwendigkeit der Konditionierung und Aufbewahrung in Wasser, um die Quellschicht zu erhalten.

[0003] Weniger bedeutungsvoll für pH-Messungen sind Sensoren auf Metalloxidbasis. Diese haben alle den Nachteil, daß sie eine Kalibrierung benötigen. Ihre chemische Stabilität gegenüber verschiedenen Lösungen ist mangelhaft. Die gleichen Probleme treten bei ISFET-Sensoren auf. Den Grundbaustein eines ISFETs bildet ein Feldeffekttransistor, bei dem das Metallgate durch eine ionenselektive Schicht ersetzt wurde. Bei den pH-ISFETs bestehen diese ionenselektiven Schichten aus dünnen  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{SiN}_3$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schichten, an denen Protonen ein  $\text{H}^+$ -konzentrationsabhängiges Feld einstellen. Ein entscheidender Nachteil liegt in der Lichtempfindlichkeit der Schichten und der geringen Langzeitstabilität. Langsame Diffusion von Verunreinigungen in tiefere Halbleiterschichten führen zu einem Driften der Meßsignale im Bereich von einigen Millivolt pro Tag.

[0004] Die 1921 von E. Biilmann eingeführte Chinhydronelektrode zur pH-Messung besteht aus einer wäßrigen Aufschlämmung von Chinhydron, in die eine Platinelektrode eintaucht. Das reversible Redoxgleichgewicht zwischen Chinon und Hydrochinon unter Einbeziehung von Protonen prägt dabei der Platinelektrode ein gut reproduzierbares, konstantes und sich schnell einstellendes Potential auf, daß eindeutig durch den pH-Wert der Lösung bestimmt wird und gegen eine konventionelle Referenzelektrode gemessen werden kann. Eine konstruktive Verbesserung der Chinhydronelektrode wurde 1987 durch Birch und Burns beschrieben (WO 88/04048, EP 274215). Hier besteht die elektrochemische Meßvorrichtung im Wesentlichen aus einer Zelle. Diese Zelle besteht aus zwei Platten, die gegenüberliegend in einem bestimmten Abstand fixiert sind und eine Kammer mit einem definierten Volumen bilden. Der Abstand der Platten liegt zwischen 150 und 100  $\mu\text{m}$ . Eine oder beide Platten können Filme oder Schichten tragen, die entweder aus dem Elektrodenmaterial bestehen oder aus löslichen Reagentien. Eine Elektrode besteht aus einem inerten Material wie Platin, Gold, Silber oder Graphit. Nahe dieser inerten Elektrode befindet sich eine feste chinhydronehaltige Schicht, aus der das Chinhydron langsam herausgelöst wird. Die Referenzelektrode besteht entweder aus Silber/Silberchlorid, dann ist in der Nähe dieser Elektrode eine Schicht aufgebracht, die eine lösliche Chloridverbindung enthält, oder sie besteht ebenfalls aus einem inerten Material, in dessen Nähe sich eine chinhydronehaltige Schicht befindet und eine Schicht, die einen Puffer bekannten pH-Wertes enthält. Die Nachteile dieser Elektrode liegen im eingeschränkten Meßbereich bis ca.  $\text{pH} = 8$  und vor allem in der Tatsache, daß die Funktion des Sensors prinzipiell ein Herauslösen des Chinhydrons aus der chinhydronehaltigen Schicht erfordert und damit eine Kontamination der Probelösung mit Chinhydron unbedingt erfolgen muß.

[0005] Scholz, Düssel und Meyer (Scholz, F.; Düssel, H.; Meyer, B.; "A new pH-sensor based on quinhydrone", Fre-

senius J. Anal. Chem. 347 (1993) 458-459) und Düssel, Komorsky-Lovric und Scholz (Düssel, H.; Komorsky-Lovric, S.; Scholz, F.; "A solid composite pH sensor based on quinhydrone", Electroanalysis 7 (1995) 889-894) haben einen pH-Sensor beschrieben, der aus Graphit, Chinhydron und Paraffin als Bindemittel besteht. Das Paraffin gibt dem Sensor nur eine ungenügende Festigkeit, da es die Bestandteile nur physikalisch zusammenhält und keine chemisch verbindende Matrix bildet. Der niedrige Schmelzpunkt (je nach Paraffin zwischen 50 und 90°C) erlaubt auch keinen Einsatz des Sensors bei höheren Temperaturen. Schon eine intensive Sonneneinstrahlung kann zu Verformungen führen. Der Sensor hat auch nur eine ungenügende Stabilität gegenüber chemischen Lösungsmitteln.

[0006] Aquino-Binag, Pigram, Lamb und Alexander (Aquino-Binag, C.; Pigram, P. J.; Lamb, R. N.; Alexander, P. W.; "Surface studies of quinhydrone pH sensors", Anal. Chim. Acta 291 (1994) 65-73) beschreiben einen pH-Sensor, der eine chinhydronehaltige PVC-Membran auf einer Graphitunterlage enthält. Dieser Sensor bietet kein elektrochemisch reversibles Potential und muß daher individuell kalibriert werden. Er kommt daher für eine praktische Anwendung nicht in Frage.

[0007] Der im Patentanspruch 1 angegebenen Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine direktpotentiometrische pH-Messung zu ermöglichen, die keiner individuellen Kalibrierung der Elektroden und Sensoren bedarf, deren Sensoren mechanisch und chemisch stabil sind (keine Kontamination der Probelösung) und keiner speziellen Lagerung bedürfen.

[0008] Dieses Problem wird durch die in den Patentansprüchen 1 bis 29 aufgeführten Merkmale gelöst. Die Kalibrierung wird überflüssig, weil Chinhydron und seine Derivate bzw. chinhydrone analoge Verbindungen im Zusammenhang mit dem elektronisch leitenden Pulver der Elektrode ein nur vom pH-Wert abhängiges Potential aufprägen, das streng der Nernstschen Gleichung gehorcht. Durch den Wegfall der Kalibrierung liefert der Sensor sofort "richtige Werte", was besonders wichtig ist, wenn ungeübte Personen diesen Sensor benutzen. Als elektronisch leitendes Pulver könnten Metallpulver aus Kupfer, Gold, Silber oder Platin dienen. Es hat sich aber auch gezeigt, daß Graphitpulver verwendbar ist, welches vorher chemisch oberflächlich modifiziert wurde. Die Modifizierung ist notwendig, da an unmodifiziertem Graphitpulver ein Anstieg der Elektrodenfunktion zu beobachten ist, der kleiner ist als der Nernstfaktor. Nach der Modifizierung entspricht der Anstieg dem Nernstfaktor bei der entsprechenden Temperatur. Diese oberflächliche Modifizierung kann durch Behandeln des Graphitpulvers mit einem Säuregemisch aus oxidierenden Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) in der Hitze erzielt werden. Dabei werden chinoide Gruppen auf der Oberfläche des Graphits erzeugt, die durch ihre Analogie zum Chinhydron selbst den Elektronentransfer zwischen Chinhydron und Graphit erleichtern. Die Verwendung des oberflächlich modifizierten Graphitpulvers bietet den Vorteil, daß hier ein sehr preiswerter Ausgangsstoff eingesetzt werden kann, dessen Eigenschaften durch eine preiswerte, technisch sehr einfach zu realisierende Vorbehandlung wesentlich verbessert werden können und das Graphitpulver so zu einem bevorzugten Material in der Indikatorelektrode werden lassen. Die mechanische Stabilität der Indikatorelektrode wird durch ein geeignetes chemisch klebendes Bindemittel (z. B. Polymerisationskleber für organisches Glas, organische Gläser selbst, Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyurethane, Polyamide, Polyacryle, Epoxide, Phenoplaste usw.) erreicht. Überraschenderweise wirken sich geeignete chemisch klebende Bindemittel nicht

negativ auf die Funktionsfähigkeit des pH-Sensors aus und dieser bewahrt sein elektrochemisch reversibles Verhalten. Weder die Funktion des Chinhydrons noch die des oberflächenmodifizierten Graphits werden negativ beeinflusst. Für die Anwendung als kalibrationsfreie pH-Indikatorelektrode ist ein ungestörtes Wechselspiel zwischen dem Chinhydron (oder chinhydronanalogen Verbindungen oder Chinhydronderivaten) und dem elektrisch leitfähigen Bestandteil (insbesondere dem oberflächenmodifizierten Graphit) der Kompositelektrode notwendig. Dieses Wechselspiel wird unerwarteterweise durch die chemisch klebenden Bindemittel nicht beeinträchtigt. In bekannten Kompositelektroden ist ein solches Wechselspiel zwischen dispergiertem Reagenz und elektrisch leitfähigen Bestandteilen nie anzutreffen. Bei diesen bekannten Kompositelektroden können deshalb erwartungsgemäß auch chemisch klebende Bindemittel ohne besondere Einschränkung verwendet werden. Durch den chemisch klebenden Binder ist der Sensor von einer bislang unerreichten mechanischen und chemischen Stabilität und er bietet alle Möglichkeiten der Formgebung. Gegenüber einer Glaselektrode ist der hier beschriebene direktpotentiometrische pH-Sensor mechanisch so stabil, daß er in geeigneter Form, z. B. als Nadel, Kugel, Tropfen, Teststreifen, Band oder Stift, auch in fest-flüssig- und flüssig-flüssig-Mehrphasensysteme (z. B. Sedimenten, Schlämmen, Cremes, Butter, Käse u. ä. sowie Fleisch- und Gewebeproben) ohne Probleme eingesetzt werden kann. Da die Indikatorelektrode keine Membran, insbesondere keine Glasmembran enthält, erübrigt sich eine Konditionierung und Aufbewahrung in einem speziellen Medium. Die Indikatorelektrode kann Bestandteil von Meßsonden sein, die in großen Wassertiefen funktionsfähig bleiben, da keine Gefahren des Berstens unter Druck bestehen. Die Indikatorelektroden lassen sich auch in Meßsonden einsetzen, die zur in-vivo pH-Messung (z. B. im Speichel in Zahntaschen, im Magen oder Darm, in der Vagina, in der Nase, in Wunden usw.) dienen. Für spezielle Zwecke ist es auch möglich, die Indikatorelektroden mit einer Membran zu schützen, ohne die pH-Meßfunktion zu verlieren. Gegenüber der Chinhydronlektrode von Birch und Burns entfällt eine Kontamination der Probelösung, da das Chinhydron direkt in die Indikatorelektrode eingebunden wird. Die chemische Stabilität wird durch die Zusammensetzung der Indikatorelektrode ebenfalls gewährleistet, was besonders für medizinische Anwendungen von großer Bedeutung ist. Hier kann auf Bindemittel zurückgegriffen werden, die bereits in der Medizin Verwendung finden. Vorstellbar sind auch Bindemittel, wie sie in der Zahntechnik verwendet werden. Aufgrund der hohen chemischen Stabilität und aufgrund der Tatsache, daß der pH-Sensor kalibrierungsfrei funktioniert, ist eine Implantation in lebendes Gewebe möglich. Selbstverständlich ist der Sensor auch geeignet, um pH-Messungen in Durchflußzellen zu ermöglichen. Das Volumen einer solchen Durchflußzelle kann sehr gering gehalten werden, z. B. im µl- und nl-Bereich liegen. Integriert man den Sensor in ein Elektrodenarray, läßt sich der pH-Wert einer Lösung simultan neben anderen Parametern bestimmen, was besonders in der Medizin bei der online-Überwachung von Operationen, aber auch im Bereich der Prozeßüberwachung in der Industrie von Interesse ist. Ein Elektrodenarray aus einer bestimmten Anzahl der neuen pH-Sensoren kann auch zur Messung der räumlichen Verteilung von pH-Werten dienen. Dies kann z. B. zur Messung des pH-Gradienten in einem Sediment oder aber auch des pH-Gradienten im Magen-Darm-Trakt angewendet werden. Der Sensor kann mit entsprechender Elektronik als vollständige Meßsonde ausgestattet werden. Die Anzeige der pH-Werte kann dabei direkt auf einem Display erfolgen (denkbar wäre z. B. eine pH-Meßsonde in Form eines Kugel-

schreibers mit auswechselbarer Indikatorelektrode) oder über eine Schnittstelle auf einen Datenträger übertragen werden. Durch eine Ausrüstung des Sensors mit entsprechender integrierter Sendefunktion, können die Meßergebnisse drahtlos an eine Empfängerstation weitergeleitet werden. Die gemessenen Potentiale können direkt analog in einen pH-Meßwert umgewandelt werden, da keine Kalibrierung nötig ist. Die Indikatorelektrode kann auch in einer Pufferlösung als Bezugslektrode für potentiometrische Messungen eingesetzt werden, wobei als Vorteil anzusehen ist, daß keine schwermetallionenhaltigen Lösungen oder Verbindungen Verwendung finden, so wie es z. B. bei allen Silberelektroden notwendig ist. Die Indikatorelektrode kann als Transducer oder Wandler in Biosensoren eingesetzt werden, indem eine enzymatisch oder mikrobiell verursachte pH-Änderung detektiert wird. Diese Anwendung bietet den Vorteil, daß fragile Glasmembranen vermieden werden.

[0009] Ein Ziel dieser Erfindung ist es, durch einfache Herstellungsverfahren und den Einsatz preiswerter Materialien eine hohe Reproduzierbarkeit der Sensoren zu erreichen und so die Möglichkeit zur Herstellung preiswerter Einmalgebrauchselektroden oder Teststreifen zu eröffnen. Die Form und Größe des Sensors kann individuell direkt auf die Anwendung zugeschnitten, gestaltet werden. Als Herstellungsvarianten kommen besonders Gußtechniken (Formgießen, Spritzguß), Techniken des Pressens von Elektrodenstäben und anschließender Formgebung durch mechanische Bearbeitung (Abdrehen, Schneiden usw.) sowie Dick- und Dünnschichtdrucktechniken in Frage. Die Anordnung des Sensors kann so gestaltet werden, daß die Indikatorelektrode auch einzeln als Ersatzteil ausgewechselt werden kann. Hierbei ist auch von besonderer Bedeutung, daß die Indikatorelektrode aufgrund der Flexibilität in den Gestaltungsvarianten an herkömmliche Meßsysteme angepaßt werden kann. Ein großer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß auch ungeübte Personen den pH-Sensor bedienen können, da keine Kalibrierung und keine spezielle Aufbewahrung nötig ist und somit keine Erfahrungen im Umgang mit Kalibrierlösungen und Meßsonden allgemein erforderlich sind. Außerdem ist durch die bereits ausgeführte mechanische Stabilität eine Zerstörung der Meßsonde durch unsachgemäße Behandlung wesentlich vermindert.

[0010] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele beschrieben, wobei die Bezugsziffern auf den beiliegenden Zeichnungen die funktionellen Teile prinzipiell unterschiedlicher Herstellungsvarianten für direktpotentiometrische Sensoren zeigen.

#### 1. Herstellungsvariante für konventionelle Einstabmeßketten (Abb. 1)

[0011] Mit dieser Technik wird auf die universelle Verwendbarkeit des direktpotentiometrischen Meßfühlers für konventionelle Einstabmeßketten hingewiesen. Die Indikatorelektrode (1) wird mit einem Kontaktdraht (3) versehen, dieser kann an ein Voltmeter angeschlossen werden. Die Indikatorelektrode und der Kontaktdraht können entweder mit einer elektrisch isolierenden und chemisch inerten Schicht überzogen werden, oder in einem elektrisch isolierenden und chemisch inerten Kunststoffrohr (6) eingeklebt sein, wobei am unteren Ende die Verklebung flüssigkeitsdicht ist. Dieses Innenrohr (6) ist zentriert in ein äußeres Rohr (7) eingesetzt, welches ebenfalls elektrisch isolierend und chemisch inert ist. Das äußere Rohr (7) läuft nach unten konusartig zum Innenrohr (6) aus, wobei an einer Stelle eine Membran oder ein Diaphragma (5) eingelassen ist. Ein Diaphragma besteht beispielsweise aus einer gesinterten Keramik oder einem starren konisch geschliffenen Kunststoff oder

Glasstopfen in einer entsprechende geschliffenen Bohrung. So entsteht zwischen äußerem und innerem Rohr ein Referenzelektrodenraum mit elektrischem Kontakt zur Probelösung. Das Referenzelement (2) kann beispielsweise aus einem mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht bestehen. Der Referenzelektrodenraum wird mit einem Gelelektrolyten gefüllt, der auf das Referenzelement abgestimmt ist. Das Referenzelement ist mit einem Kontaktdraht (4) versehen, der ebenfalls an ein Voltmeter angeschlossen werden kann.

### 2. Herstellungsvariante als pH-Teststab (Abb. 2)

[0012] In dieser Form stellt der Sensor eine Einmalgebrauchselektrode dar. Die Indikatorelektrode (1) und die Referenzelektrode (2), beispielsweise Silber/Silberchlorid, können mittels Dickschichttechnik auf eine geeignete Trägerplatte (Aluminiumoxid) (6) aufgedruckt werden. Auf die Trägerplatte (6) sind die entsprechenden Ableitungen (3, 4) ebenfalls aufzudrucken. Die Ableitungen sowie ein Teil der Elektroden werden mit einem chemisch inerten Material elektrisch isoliert (7), um definierte Elektrodenoberflächen zu gewährleisten. Um den Kontakt von der Referenzelektrode zum Elektrolyten herzustellen, wird diese mit einem Gelelektrolyten (5) überzogen.

### 3. Herstellungsvariante als pH-Sonde (Abb. 3)

[0013] Mit diesem Herstellungs Aufbau wird darauf hingewiesen wie variantenreich in Form, Größe bzw. "Kleinheit" künftig pH-Wertmessungen ohne Einschränkung individuell möglich sind. D. h. sowohl als Sonde in organischen Medien als auch als Implantat im Gewebe ermöglichen sich problemfreie pH-Wertmessungen ohne geometrische oder medizinische Einschränkungen mit absoluter Zuverlässigkeit, da Kalibrierungen wie bei konventionellen pH-Elektroden entfallen. Die Indikatorelektrode (1) ist in diesem Fall kugelförmig, kann aber auch als Spitze konstruiert werden. In das Innere der Indikatorelektrode wird eine Kunststoffhülse (5) eingeführt. Diese Hülse wird nach unten mit einem Kunststoffstopfen mit Gewinde geschlossen (4), wobei sich im Gewinde ein Elektrolytfilm ausbilden kann, der den elektrischen Kontakt zur äußeren Probelösung gewährleistet. Eine zweite kleinere Kunststoffhülse ist ebenso konstruiert und im Inneren der ersten Hülse zentriert. In dieser zweiten Hülse befindet sich das Referenzelement (2), beispielsweise Silber/Silberchlorid. Beide so gebildete Hohlräume werden mit einem Elektrolyten gefüllt, der auf das Referenzelement (2) abgestimmt ist (3). Die entsprechenden Ableitungen können hier über ein Koaxialkabel realisiert werden (6-9).

#### Legende zu Skizze 1

- 1 Indikatorelektrode
- 2 Bezugselektrode
- 3 Kontaktdraht
- 4 Kontaktdraht
- 5 Membran
- 6 Inneres Rohr
- 7 Äußeres Rohr
- 8 Gelelektrolyt

#### Legende zu Skizze 2

- 1 Indikatorelektrode
- 2 Bezugselektrode
- 3 Ableitung Referenzelektrode
- 4 Ableitung Indikatorelektrode

- 5 Membran (Gelelektrolyt)
- 6 Trägerplatte
- 7 Isolierung

#### Legende zu Skizze 3

- 1 Indikatorelektrode
- 2 Ag/AgCl-Referenzelektrode
- 3 Agar-Agar-NaCl (3 M)
- 4 Kunststoffstopfen mit Gewinde und Elektrolytfilm
- 5 Kunststoffhülse
- 6 Schirmung und direkte Verbindung zum Indikatormaterial
- 7 Innenleitung
- 8 Innenisolierung
- 9 Außenisolierung

#### Patentansprüche

1. Kompositelektrode als Indikatorelektrode zur Messung der Ionenaktivität in einer flüssigen Probe insbesondere zur Messung des pH-Wertes in einer wässrigen Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kompositelektrode aus (a) Chinhydron oder Chinhydronderivaten oder chinhydronanalogen Verbindungen, (b) einem elektrisch leitenden Pulver und (c) einem chemisch klebenden Bindemittel besteht.
2. Kompositelektrode als Indikatorelektrode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Binder in der Indikatorelektrode ein chemisch inertes Polymer oder Polykondensat ist (z. B. Polymerisationskleber für organisches Glas, organische Gläser selbst, PVC, PP, PE, Polyurethane, Polyamide, Polyacryle, Epoxide, Phenoplaste, Harze usw.).
3. Indikatorelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elektrochemische Gleichgewicht des Chinhydrons und chinhydronaloger Verbindungen am elektronisch leitenden Pulver reversibel ist. Als elektronisch leitende Pulver kommen hierbei in Frage: (a) Metallpulver bestehend aus Kupfer, Chrom, Vanadium, Nickel, Titan, Molybdän, Wolfram, Silber, Gold, Platin, Iridium, Palladium, Metalllegierungen, (b) organische leitfähige Polymere, (c) sogenannte Metallbronzen (z. B. Wolframbronzen), (d) leitfähige Nitride, Carbide und Boride, (e) Halbleiter wie Silicium und Germanium und (f) leitfähige Kohlenstoffformen, z. B. Glaskohlenstoff, hochorientierter pyrolytischer Graphit HOPG, dotierte Diamanten, Kohlenstoffwhisker und Kohlenstoffasern in Frage, besonders aber auch synthetisches oder natürliches Graphitpulver, welches durch thermisches Behandeln mit einer oxidierenden Säure oder einem Säuregemisch, plasmachemisch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, oder durch andere flüssige, geschmolzene oder gasförmige Oxidationsmittel oberflächlich oxidiert wird oder welches durch andere chemische Oberflächenmodifizierungen verändert wurde, oder solches, welches durch den Herstellungs oder Entstehungsprozeß bereits eine geeignete Oberfläche besitzt.
4. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Herstellung durch mechanisches Vermischen der einzelnen Komponenten und anschließendes Pressen in einer einfachen Spindelpresse erfolgt. Die Formgebung als Nadel oder Stift erfolgt über eine mechanische Nachbehandlung (Drehen, Schneiden).
5. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,

daß als Herstellungsverfahren Gußtechniken Anwendung finden (Spritzguß, Formguß).

6. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden mit Hilfe der Dick- oder Dünnschichtdrucktechnik hergestellt werden.

7. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Mini- bzw. Micro-pH Indikatorelektroden in verschiedenen Formen für den Einsatz im medizinischen (innere Organe bzw. inneres Gewebe) und industriellen Bereich hergestellt werden.

8. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode von einer dünnen Membran überzogen ist.

9. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode Wandler eines Bio- oder Gassensors ist.

10. Indikatorelektrode einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie an bereits bestehende Meßsysteme angepaßt wird.

11. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode als Einmalgebrauchselektrode angewendet wird.

12. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anzahl dieser Indikatorelektroden als Elektrodenarray angeordnet sind.

13. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode in einem mit einer Pufferlösung bekannten pH-Wertes gefüllten und durch ein geeignetes Diaphragma von der Analytlösung abgetrennten Raume als schwermetallionenfreie Referenzelektrode für potentiometrische Messungen verwendet wird.

14. Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode als schwermetallionenfreie Referenzelektrode für potentiometrische Messungen verwendet wird, indem sie mit einer festen Schicht eines pufferhaltigen Gels mit bekanntem pH-Wert überzogen ist, wobei diese Schicht Kontakt zur Probelösung hat.

15. Potentiometrischer Sensor zur Messung der Ionenaktivität in einer flüssigen Probe, insbesondere zur Messung des pH-Wertes in einer wäßrigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor (a) eine Kompositelektrode als Indikatorelektrode nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche (b) einen sekundären Elektrolyten und (c) eine Referenzelektrode aufweist.

16. Potentiometrischer Sensor nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzelement konventioneller Natur ist (z. B. Silber/Silberchlorid).

17. Potentiometrischer Sensor nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Referenzelement aus einer mit Silberchlorid überzogenen Silberschicht besteht, die mit einer festen Schicht eines chlorid-, iodid-, bromid- oder sulfidionenhaltigen Elektrolyten überzogen ist.

18. Potentiometrischer Sensor nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode mit einer schwermetallionenfreien Referenzelektrode nach den Ansprüchen 13 oder 14 zusammengeschaltet wird, die aus einem Referenzelement und dem sekundären

Elektrolyten besteht, wobei das Referenzelement die gleiche stoffliche Zusammensetzung wie die Indikatorelektrode aufweist und der sekundäre Elektrolyt aus einer Pufferlösung oder einem pufferhaltigen Gel mit bekanntem pH-Wert besteht.

19. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor Wandler eines Bio- oder Gassensors ist.

20. Potentiometrischer Sensor nach den Ansprüchen 15, 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Indikatorelektrode und des Referenzelementes durch mechanisches Vermischen der einzelnen Komponenten und anschließendes Pressen in einer einfachen Spindelpresse erfolgt. Die Formgebung als Nadel oder Stift erfolgt über eine mechanische Nachbehandlung (Drehen, Schneiden).

21. Potentiometrischer Sensor nach den Ansprüchen 15, 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Herstellungsverfahren für die Indikator- und die Referenzelektrode Gußtechniken Anwendung finden (Spritzguß, Formguß).

22. Potentiometrischer Sensor nach den Ansprüchen 15, 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden mit Hilfe der Dick- oder Dünnschichtdrucktechnik hergestellt werden.

23. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Mini- bzw. Micro-pH Sensoren in verschiedenen Formen für den Einsatz im medizinischen (innere Organe bzw. inneres Gewebe) und industriellen Bereich hergestellt werden.

24. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er mit entsprechender Elektronik als vollständige Meßsonde ausgestattet werden kann.

25. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Indikatorelektrode auswechselbar ist.

26. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch eine Ausrüstung des Sensors mit integrierter Sendefunktion die Meßergebnisse drahtlos an einen Empfänger übertragen werden.

27. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor in Durchflußsysteme integriert wird und als Durchflußdetektor dienen kann.

28. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er Teil eines Arrays gleicher oder ähnlicher Sensoren ist, mit deren Hilfe eine räumlich aufgelöste Messung der Verteilung von pH-Werten durchgeführt wird.

29. Potentiometrischer Sensor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er als Einmalgebrauchssensor angewendet wird.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Fig. 1

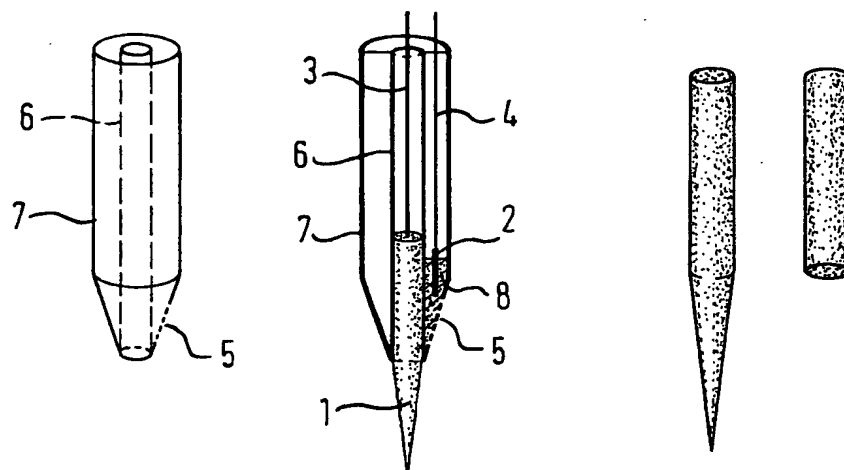
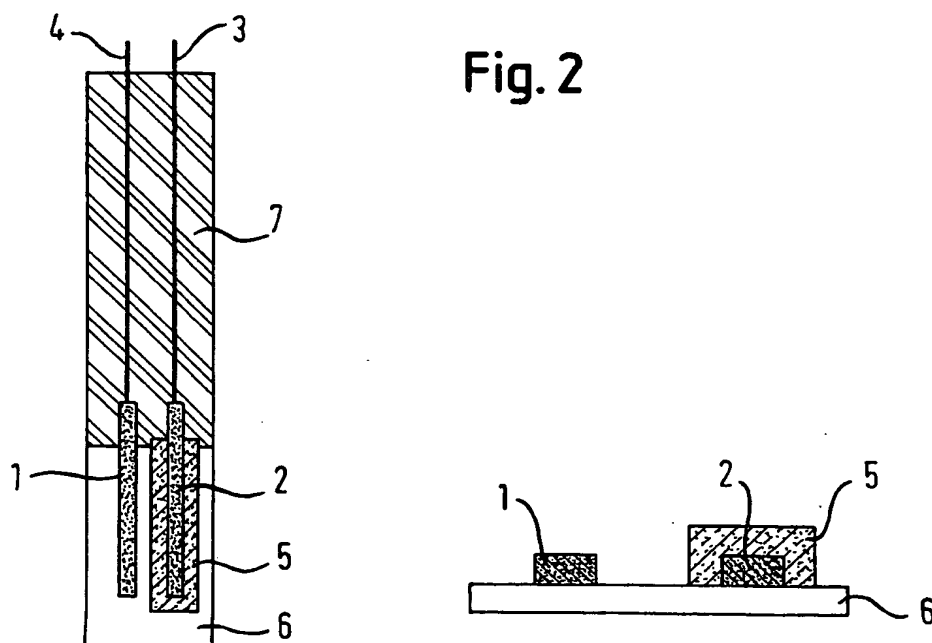


Fig. 2



**Fig. 3**

